

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

<p>(51) Classification internationale des brevets⁷ : B01J 20/02, 20/12, B01D 53/72, B01J 20/30</p>	A1	<p>(11) Numéro de publication internationale: WO 00/64577</p> <p>(43) Date de publication internationale: 2 novembre 2000 (02.11.00)</p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/01080</p> <p>(22) Date de dépôt international: 25 avril 2000 (25.04.00)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 99/05321 27 avril 1999 (27.04.99) FR</p> <p>(71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): ECTIUM BV [NL/NL]; Blaak 555, NL-3011 GB Rotterdam (NL).</p> <p>(72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (<i>US seulement</i>): DREAN, Henri, Louis [FR/FR]; 116, boulevard Exelmans, F-75016 Paris (FR).</p> <p>(74) Mandataire: THINAT, Michel; Cabinet Weinstein, 56A, rue du Faubourg Saint Honoré, F-75008 Paris (FR).</p>		
<p>(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.</i></p>		

(54) Title: MATERIAL AND METHOD FOR TREATING GASEOUS MEDIA CONTAINING VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS

(54) Titre: MATIERE ET PROCEDE POUR LE TRAITEMENT DE MILIEUX GAZEUX CONTENANT DES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS

(57) Abstract

The invention relates to a material for treating gaseous media containing volatile organic components. According to the invention, said material is porous and exhibits an absorption capacity of approximately 20 – 30 % in relation to the dry weight thereof, containing approximately 47 – 52 % by weight of a composite carbon and silicon structure, approximately 12 – 20 wt.% carbon, approximately 5 – 7 wt.% hydroxyl and approximately 1 – 2 wt.% oxygen. The invention can be used in atmospheric treatment for the preservation of living matter.

(57) Abrégé

L'invention concerne une matière pour le traitement de milieu gazeux contenant des composés organiques volatils. Selon l'invention, cette matière est poreuse et présente une capacité d'adsorption d'environ 20 à 30 % par rapport à son poids sec et comporte environ 47 à 52 % en poids d'une structure composite de silicium et de carbone, environ 12 à 20 % en poids de carbone, environ 5 à 7 % en poids d'hydroxyle et environ 1 à 2 % en poids d'oxygène. Application au traitement d'atmosphère de conservation de matières vivantes.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publient des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lithuanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

WO 00/64577

PCT/FR00/01080

1

"Matière et procédé pour le traitement de milieux gazeux contenant des composés organiques volatils"

L'invention concerne une matière pour le traitement de milieux gazeux contenant des composés organiques volatils, tels que de l'éthylène, ainsi qu'un procédé de traitement de milieux gazeux utilisant cette matière.

L'invention concerne également un procédé et un dispositif pour l'obtention d'une telle matière.

Cette matière et le procédé de traitement associé trouvent notamment application pour le traitement d'atmosphères de conservation de matières vivantes, notamment dans des réfrigérateurs ou des chambres froides.

La maturation des matières vivantes génère des composés organiques volatils, comme l'éthylène, certains d'entre eux provoquant l'auto-catalyse de la maturation. Par ailleurs, ces composés sont à l'origine de mauvaises odeurs et sont généralement générateurs de micro-organismes et de matières polluantes telles que des bactéries, moisissures et levures. Ils sont donc néfastes à la bonne conservation des matières vivantes puisqu'ils peuvent provoquer des dégradations biologiques nuisant à leur conservation, et donc à la santé des consommateurs.

Ces composés sont très légers et peuvent donc circuler facilement par les systèmes de ventilation ou de conditionnement.

Dans les systèmes de conservation connus, les atmosphères ne font l'objet daucun traitement particulier, avec tous les risques sanitaires qui en découlent.

L'invention a pour but de pallier ces inconvénients en proposant une matière pour le traitement de milieux gazeux contenant des composés organiques volatils et un procédé de traitement grâce à cette matière permettant de transformer chimiquement les composés organiques volatils en gaz inoffensifs, la structure de cette matière rendant ce procédé de traitement particulièrement efficace.

Ainsi, l'invention concerne une matière pour le traitement de milieux gazeux comportant des composés organiques volatils, cette matière poreuse présentant une capacité d'adsorption d'environ 20 à 30 % par rapport à son

WO 00/64577

PCT/FR00/01080

2

poids sec et comportant environ 47 à 52 % en poids d'une structure composite de silicium et de carbone, environ 12 à 20 % en poids de carbone, environ 5 à 7% en poids d'hydroxyle et environ 1 à 2 % en poids d'oxygène.

5 De préférence, cette matière comporte dans un volume périphérique correspondant à sensiblement un tiers du volume total de la matière, environ 75 à 85 % de porosités dont la dimension est comprise entre 10 et 50 Å et, dans le volume central restant, environ 80 à 90% de cavités dont la dimension est comprise entre environ 200 Å et 2 µm.

10 De préférence, la surface spécifique de la matière selon l'invention est comprise entre 1200 et 2200 m²/g.

15 La matière peut avantageusement comporter environ 20% en poids d'oxydes d'alumine et environ 5% en poids d'iodures.

Par ailleurs, l'humidité relative de cette matière est avantageusement inférieure à 2 % en poids par rapport au poids sec de la matière.

20 L'invention concerne également un procédé de traitement d'un milieu gazeux contenant des composés organiques volatils, consistant à amener un flux dudit milieu gazeux sur une matière poreuse selon l'invention, pour provoquer l'adsorption de ce flux qui pénètre dans les porosités et les cavités de la matière, puis l'absorption 25 dudit flux au cours de laquelle se produit une réaction chimique entre les composés organiques volatils dudit flux et la matière elle-même pour transformer les composés organiques volatils en gaz non toxiques, notamment CO₂ et/ou SO₂.

30 Le procédé selon l'invention est d'autant plus efficace que la matière poreuse selon l'invention présente un nombre de porosités et de cavités très élevé qui permet la diffusion du flux gazeux dans toute la matière qui présente une surface spécifique importante. La 35 transformation chimique du flux gazeux est favorisée par le temps de contact relativement long entre le flux gazeux et la matière lors de la traversée de celle-ci par le flux.

WO 00/64577

PCT/FR00/01080

3

Ainsi, le procédé de traitement selon l'invention assure un temps de contact entre le flux gazeux et la matière qui est compris entre 0,08 et 0,12 secondes.

L'invention concerne également un dispositif et un 5 procédé pour l'obtention de la matière de traitement de milieux gazeux selon l'invention.

Ce procédé d'obtention consiste à :

- préparer un constituant de base du type argileux 10 comprenant environ 30 % en poids d'argile dont la granulométrie est supérieure à 180 µm et environ 70 % en poids d'argile dont la granulométrie est comprise entre 10 et 20 µm,

- imprégner ce constituant de base avec une solution aqueuse comprenant environ 10 % en volume d'acide acétique, 15 entre 5 et 10 % en volume d'acide citrique et entre 15 et 20 % en volume de peroxyde d'hydrogène, le volume de la solution étant sensiblement égal au volume du constituant de base,

- réaliser un pré-traitement du constituant de base 20 imprégné de ladite solution en le malaxant selon une première vitesse déterminée, pour réaliser une structure poreuse,

- mélanger, sous une pression comprise entre 2 et 10 bars, le constituant pré-traité avec un liquide acidifié et 25 à fort pouvoir oxydant, selon une deuxième vitesse inférieure à la première, pour faire pénétrer le liquide dans le constituant pré-traité et former un gel, la quantité de constituant pré-traité étant comprise entre 42 et 48 % du volume total mélangé, tandis que la quantité de 30 liquide est comprise entre 58 et 52 % du volume total mélangé,

- malaxer ledit gel avec des produits complémentaires 35 comprenant une solution à fort pouvoir oxydo-réducteur qui représente environ 10 % du volume total, un mélange de carbone et d'alumine représentant environ 12 à 15 % du volume total et du sulfate de calcium représentant environ 2 % du volume total,

WO 00/64577

PCT/FR00/01080

4

- sécher le mélange obtenu par un traitement par ondes ultrasonores de la matière brassée et transférée linéairement et

5 - presser la matière séchée sous une pression comprise entre 8 et 10 bars.

De préférence, le procédé selon l'invention est mis en oeuvre de façon continue.

10 De préférence, le procédé consiste également à chauffer le constituant de base imprégné de solution aqueuse, lors du pré-traitement, à une température comprise entre 200 et 250°C.

15 Egalelement, le procédé selon l'invention, consiste à émettre avantageusement des ondes ultrasonores, lors de ce pré-traitement, selon une puissance unitaire de 2000 watts et avec une amplitude de 15 à 30 µm.

Le chauffage et le traitement par ondes ultrasonores contribuent à réaliser une structure poreuse.

20 De préférence, lors du pré-traitement, le procédé consiste à réaliser un autre malaxage à une troisième vitesse inférieure aux première et deuxième vitesses, pour agrandir les cavités et porosités de la structure obtenue.

Le procédé selon l'invention consiste avantageusement à filtrer le liquide résultant du pré-traitement du constituant de base pré-imprégné.

25 Le liquide associé au constituant pré-traité comporte, de préférence, environ 10 % en volume d'une solution à fort pouvoir oxydant.

Le constituant pré-traité et le liquide sont avantageusement mélangés en étant chauffés à une température comprise entre 90 et 120°C.

30 Le malaxage du gel et des produits complémentaires s'effectue avantageusement à une température comprise entre 70°C et 80°C.

Le traitement par ondes ultrasonores, pour sécher le 35 mélange, peut avantageusement être effectué sur une longueur de 20 à 30 cm, sous une puissance volumétrique de 3 à 5000 watts, une amplitude de 15 à 60 µm et une fréquence d'environ 20 MHz.

WO 00/64577

PCT/FR00/01080

5

Par ailleurs, le séchage de la matière s'effectue, de façon préférée, sous une dépression de 120 à 150 mbars et à une température comprise entre 90 et 100°C.

Enfin, le procédé selon l'invention comporte 5 avantagereusement une étape finale d'extrudage de la matière.

L'invention concerne également un dispositif pour la mise en oeuvre du procédé d'obtention selon l'invention qui comprend :

- un imprégnateur comprenant un premier malaxeur 10 tournant à une vitesse comprise entre 1200 et 1400 tours/min pour former un premier mélange,

- un premier réacteur comprenant un deuxième malaxeur tournant à une vitesse comprise entre 800 et 1000 tours/min pour réaliser un brassage sous une pression comprise entre 15 2 et 10 bars, afin d'obtenir un deuxième mélange du type gel,

- un deuxième réacteur comprenant un malaxeur pour réaliser un troisième mélange,

- un dispositif assurant le transfert linéaire dudit 20 troisième mélange et au moins un dispositif ultrasonore délivrant une puissance de 3 à 5000 watts, sur au moins une partie de la trajectoire dudit troisième mélange et

- un dispositif d'extrudage sous forte pression.

De préférence, l'imprégnateur du dispositif selon 25 l'invention comprend un dispositif de chauffage à une température comprise entre 200 et 250°C, ainsi qu'un dispositif d'émission d'ondes ultrasonores.

A cet imprégnateur, est avantagereusement associé un dispositif de filtration du liquide évacué de 30 l'imprégnateur.

De préférence, l'imprégnateur comporte un autre malaxeur tournant à une vitesse comprise entre 500 et 800 tours/min.

Le premier réacteur comprend avantagereusement un 35 dispositif de chauffage à une température comprise entre 90 et 120°C.

Le deuxième réacteur comprend avantagereusement un dispositif de chauffage à une température comprise entre 70 et 80°C.

WO 00/64577

PCT/FR00/01080

6

Enfin, le dispositif de transfert linéaire du deuxième réacteur est avantageusement constitué de bivis dont la vitesse de rotation est comprise entre 5 et 150 tours/min.

5 Enfin, le dispositif d'extrudage comprend de préférence une vis à pas variable soumettant la matière issue du deuxième réacteur à une pression comprise entre 8 et 10 bars.

10 L'invention sera mieux comprise et d'autres buts, avantages et caractéristiques de celle-ci apparaîtront plus clairement à la lecture de la description qui suit et qui est faite au regard des dessins annexés qui représentent des exemples non limitatifs de réalisation de l'invention et sur lesquels :

15 - la figure 1 est une vue schématique en coupe du dispositif d'obtention de la matière de traitement de milieux gazeux selon l'invention,

- la figure 2 est une vue agrandie en coupe du pré-imprégnateur illustré à la figure 1,

20 - la figure 3 est une vue agrandie des premier et deuxième réacteurs illustrés à la figure 1,

- la figure 4 est un diagramme montrant l'évolution de la pression et de la viscosité dans le premier réacteur illustré à la figure 1 et à la figure 3,

25 - la figure 5 est une vue en perspective d'un morceau de matière selon l'invention pour le traitement de milieux gazeux et

- la figure 6 est une vue en coupe selon VI-VI de la figure 5.

30 En référence à la figure 1, le dispositif selon l'invention pour l'obtention d'une matière destinée au traitement d'un milieu gazeux comporte, de façon générale, un imprégnateur 1 qui permet d'imprégnier le constituant de base de cette matière avec une solution aqueuse et de 35 réaliser un pré-traitement pour obtenir une structure poreuse, un premier réacteur 2 pour former un gel à partir du constituant de base pré-traité et dans lequel se produit des réactions physico-chimiques et enfin, un deuxième réacteur 3 permettant de sécher le mélange obtenu du

WO 00/64577

PCT/FR00/01080

7

premier réacteur et qui se termine par un dispositif 4 d'extrusion et de formage du mélange sortant du deuxième réacteur.

La figure 2 illustre l'imprégnateur 1, lequel est 5 constitué d'une enveloppe 101, de préférence chauffante à une température comprise entre 200 et 250°C, dans laquelle peut être introduit le constituant de base 10 de la matière à obtenir, par un conduit 102.

Dans cette enveloppe 101, peut également être 10 introduit un liquide 19, par exemple au moyen de buses d'injection 103.

Ce constituant de base est du type argileux et comprend environ 30% en poids d'argile dont la granulométrie est supérieure à 180µm et environ 70% en 15 poids d'argile dont la granulométrie est comprise entre 10 et 20µm.

Le liquide 19 est une solution aqueuse comprenant en volume environ 10% d'acide acétique, 5 à 10% d'acide citrique et 15 à 20% de peroxyde d'hydrogène.

20 L'introduction de la matière 10 et du liquide 19 est réglée de telle sorte que le volume de solution aqueuse et le volume de constituant de base introduits dans l'enveloppe 101 sont sensiblement égaux.

Le dispositif 1 comprend, dans l'enveloppe 101, un 25 premier malaxeur 110 comprenant une aube 111 et une aube 112, entraînées par l'intermédiaire du moto-réducteur 113. De préférence, la vitesse de rotation des aubes 111 et 112 est comprise entre 1200 et 1400 tours/min.

Ce malaxeur 110 brasse le constituant de base 10 et 30 la solution aqueuse 19, la forme en cloche de l'aube 111 imprimant une vitesse périphérique importante au mélange 11.

Ainsi, dans l'enceinte 101, le constituant de base 35 est sensibilisé chimiquement par la solution aqueuse et ses assemblages moléculaires sont mis en contrainte mécanique sur l'aube 111, du fait de sa très grande vitesse. Ceci facilite la décohésion des atomes métalliques du constituant de base.

WO 00/64577

PCT/FR00/01080

8

Cette décohésion est favorisée par le chauffage de l'enceinte 101 ainsi que par l'action mécanique complémentaire des ondes ultrasonores émises par les moyens 104.

5 De préférence, ces moyens 104 d'émission d'ondes ultrasonores ont une puissance unitaire de 2000 watts et une amplitude de 15 à 30µm et ces émissions sont centrées sur la partie médiane de l'aube 111.

Ainsi, dans l'enceinte 101, le constituant de base, 10 allégé des atomes métalliques, se restructure en assemblages légers de grande porosité avec un nombre important de cavités et de porosités, favorisées par le traitement par ondes ultrasonores. L'aube 112 permet de finaliser le réaménagement moléculaire des cavités et 15 porosités formées dans ce premier mélange et de les agrandir.

L'imprégnateur 1 comporte une autre enveloppe 120 dans laquelle est prévue une aube 121 entraînée en rotation par un motoréducteur 122, notamment à une vitesse comprise 20 entre 500 et 800 tours/min.

Cette aube 121 assure la sortie périphérique du mélange 11 au niveau du conduit 123.

L'aube 121 permet une certaine dispersion du mélange mais surtout, imprime aux assemblages moléculaires des 25 contraintes de liaison moins importantes. Ce relâchement de structure provoque un agrandissement des porosités et cavités et favorise leur imprégnation grâce à une diffusion au cœur de la matière pré-imprégnée.

Le liquide plus léger que le mélange est récupéré au 30 niveau des conduits 124, 125, 126 et 127. Ces conduits aboutissent tous au circuit d'évacuation 128.

Sur le circuit d'évacuation 128, est prévu un dispositif de filtration 129 qui assure l'épuration des 35 atomes métalliques récupérés par séparation isotopique.

En effet, le constituant de base à base d'argile contient dans sa constitution atomique des atomes métalliques, essentiellement du fer, de l'aluminium, du chrome, du manganèse et du nickel, qu'il est souhaitable de séparer des assemblages moléculaires pour lesquels il est

WO 00/64577

PCT/FR00/01080

9

recherché une très grande aptitude à s'ouvrir en porosités et cavités.

En revenant à la figure 1, le mélange 11 issu du pré-imprégnateur 1 est introduit dans le premier réacteur 2 par 5 le conduit 123.

Le liquide 12 provenant du circuit d'évacuation 128 de l'imprégnateur 1 est également introduit dans le premier réacteur 2, avec une solution 13 à fort pouvoir oxydant amené par le conduit 220. Le liquide 14 qui résulte de ce 10 mélange est introduit dans le premier réacteur 2 par le conduit 221.

La solution 13 à fort pouvoir oxydant représente environ 10% du volume total du liquide 14 introduit dans le premier réacteur 2. Le liquide 12 issu de l'imprégnateur 1 15 est un liquide acidifié.

Par ailleurs, parmi les matières introduites dans le premier réacteur 2, le mélange 11 représente 42 à 48% du volume total, tandis que le liquide 14 représente entre 58 et 52% du volume total.

20 On se réfère maintenant à la figure 3 qui illustre les premier et deuxième réacteurs 2 et 3.

Le premier réacteur 2 comporte une enveloppe 201 sensiblement cylindrique qui est fermée à sa partie supérieure par un couvercle 202.

25 L'enveloppe 201 comporte, de préférence, des moyens de chauffage à une température comprise entre 90 et 120°C.

Le couvercle 202 supporte un moto-réducteur 203, lequel entraîne en rotation le malaxeur 210.

30 L'enveloppe 201 est sous pression, grâce à une arrivée de gaz sous pression par le conduit 222 et à des moyens d'étanchéité 204 prévus entre le moteur 203 et le couvercle 202. La pression dans l'enceinte 201 est de préférence comprise entre 2 et 10 bars.

35 Le malaxeur 210 comporte un rotor 211 en forme de cloche sur lequel sont fixées, dans sa partie haute, des aubes 212 de brassage à effet cisaille et, dans sa partie inférieure, des aubes 213 profilées.

WO 00/64577

PCT/FR00/01080

10

A l'intérieur du rotor 211, sont ménagées une chambre extérieure 230 et une chambre intérieure 231, séparées par un élément en cloche 232.

Un tube d'évacuation 233 est prévu à l'intérieur de la chambre intérieure 231. Le tube 233, l'élément en cloche 232 et les chambres intérieure et extérieure sont tous concentriques.

Le mélange 11 et le liquide 14 introduits dans l'enceinte 201 sont mélangés vigoureusement par les aubes 212 et 213 entraînées par le moteur 203. Le mélange 15 obtenu se constitue progressivement en formant un gel dont la viscosité augmente dans la chambre interne 231.

La vitesse du malaxeur 210 est comprise entre 800 et 1000 tours/min.

Le mélange 15 présent dans la chambre interne 231 se déverse ensuite dans le tube d'évacuation 233, au travers des lumières de déversement 234 que présente le tube dans sa partie supérieure.

Le gel 15 obtenu est ainsi transféré par gravité vers le deuxième réacteur 3.

Le premier réacteur 2 comporte également un dispositif de vidange 234 à sa partie basse.

La pressurisation de la chambre extérieure 230 est régulée par un niveau de consigne résultant de l'écart de niveau de matière entre la chambre extérieure 230 et la chambre intérieure 231, matérialisé par E.

La pression régule le temps de la réaction chimique, la viscosité caractérisant le transfert de la matière en transit de la chambre extérieure à la chambre intérieure.

On se réfère à la figure 4 qui est un diagramme montrant schématiquement, avec la courbe 5, l'évolution de la pression à l'intérieur du premier réacteur 1 et, avec la courbe 6, l'évolution de la viscosité dans ce même réacteur.

Le temps de transit de la chambre extérieure 230 à la sortie de la chambre intérieure 231 est défini par l'intervalle de temps $[t_1, t_3]$, tandis que le temps de transit dans la chambre interne 231 est défini par l'intervalle de temps $[t_2, t_3]$.

WO 00/64577

PCT/FR00/01080

11

L'intégrale d'écart entre les courbes 5 et 6 pour le temps de transit dans la chambre interne est représenté par la surface grisée 7. Cette intégrale définit l'indicateur de paramétrage essentiel du système de commande associé au 5 premier réacteur 2 et qui assure les réglages de pressurisation, de vitesse du malaxeur 210, des temps de transit (t_1 , t_3) et (t_2 , t_3) ainsi que de la viscosité v_s à la sortie de la chambre intérieure 231, avant déversement dans le tube 233.

10 Ce type de commande caractérise le fonctionnement en continu du premier réacteur 1, pour assurer la qualité de la matière produite.

On revient encore à la figure 3 pour décrire le deuxième réacteur 3.

15 Celui-ci comporte une cuve 301 dans laquelle débouche le tube d'évacuation 233 du gel 15 formé dans le premier réacteur 2.

20 A la partie supérieure de la cuve 301, sont également introduits des produits complémentaires 16, de préférence par l'intermédiaire d'un tore d'introduction 302.

Ces produits complémentaires 16 comprennent une solution à fort pouvoir oxydo-réducteur représentant environ 10% du volume total introduit dans le deuxième réacteur 3, un mélange de carbone et d'alumine représentant 25 environ 12 à 15% du volume total introduit et du sulfate de calcium représentant environ 2% du volume total introduit dans le deuxième réacteur 3.

A l'intérieur de la cuve 301, le deuxième réacteur comporte un malaxeur 310.

30 La cuve 301 est de préférence chauffante, sa température de chauffage étant comprise entre 70 et 80°C.

Le malaxeur 310 mélange le gel 15 et les produits complémentaires 16, le mélange 17 obtenu étant entraîné par une bivis 320 qui est prévue à la partie inférieure de la 35 cuve 301 du deuxième réacteur 3.

Cette bivis dont les sens de rotation sont inverses est entraînée par un moto-réducteur 321 alimenté par un variateur de vitesses (non représenté) qui permet d'entraîner la bivis 320 à une vitesse comprise entre 5 et

WO 00/64577

PCT/FR00/01080

12

150 tours/min, en fonction des niveaux haut 303 et bas 304 du mélange 17 dans le réacteur 3.

La bivis 320 transfère le mélange 17 selon une trajectoire linéaire allant de la gauche vers la droite sur 5 la figure 3.

Le deuxième réacteur 2 comporte également des moyens 305 d'émission d'ondes ultrasonores, du type sonotrode.

De préférence, ces moyens 305 délivrent une puissance volumétrique de 3 à 5000 watts, sur une longueur 20 à 30cm, 10 sous une amplitude de 15 à 60µm et avec une fréquence voisine de 20Mhz.

La température du mélange 17 est alors comprise entre 90 et 100°C.

Lors de ce traitement ultrasonique, les cavités et 15 porosités présentes dans le mélange 17 sont vidées et asséchées par diffusion dans la structure microporeuse, ce qui provoque une ré-imprégnation de la matière 18 obtenue par diffusion microscopique du liquide d'imprégnation progressivement constitué depuis le pré-imprégnateur 1 20 jusqu'aux moyens d'émission d'ondes ultrasonores 305.

Cet assèchement est favorisé par la mise en dépression de l'intérieur de l'enceinte 301, cette dépression étant comprise entre 120 et 150 mbars.

Cette dépression peut notamment être obtenue par 25 moto-ventilateur volumétrique 306 aspirant les gaz à l'intérieur de l'enceinte 301 au moyen des tuyères 307, 308, prévues pour accélérer les vitesses de circulation des gaz extraits.

Enfin, le dispositif selon l'invention comporte un 30 dispositif 4 d'extrudage.

Ce dispositif 4 comporte une enceinte 401 dans laquelle est prévue une vis 410 qui est entraînée en rotation par un moto-réducteur 411.

Ainsi, la matière 18 issue du deuxième réacteur 3 est 35 pressée sur la vis 410 à pas variable pour atteindre une pression comprise entre 8 et 10bars. Le débit de la matière 20 sortant du dispositif d'extrudage 4 est compris entre 14 et 20 kg/min.

WO 00/64577

PCT/FR00/01080

13

Le dispositif 4 comporte de préférence une filière de formage 412 pour que la matière 20 soit obtenue sous forme de granulés ou de plaques selon le type de filière de formage utilisé.

5 La matière obtenue en sortie du dispositif d'extrudage 4 est schématiquement représentée aux figures 5 et 6.

10 La matière 20 illustrée aux figures 5 et 6 est une matière poreuse qui comporte environ 47 à 52% en poids d'une structure composite de silicium et de carbone, environ 12 à 20% en poids de carbone, environ 5 à 7% en poids d'hydroxyle et environ 1 à 2% en poids d'oxygène.

15 Cette matière peut également comporter environ 20% en poids d'oxydes d'alumine et environ 5% en poids d'iodures.

20 Comme l'illustre la figure 6, cette matière comporte dans un volume périphérique 21 correspondant à sensiblement un tiers du volume total de la matière, environ 75 à 85% de porosités 22 dont la dimension est comprise entre 10 et 20Å et, dans le volume central 23 restant, environ 80 à 90% de cavités 24 dont la dimension est comprise entre environ 200Å et 2µm.

25 Ainsi, les porosités 22 débouchant dans les cavités 24 du volume central, un flux gazeux pourra pénétrer dans la matière à travers les porosités 22 qui constituent des chemins de circulation, jusqu'aux cavités 24, dans lequelles le flux gazeux peut tourbillonner.

30 La matière 20 permet donc d'adsorber un flux gazeux important qui circule par les porosités 22 et les cavités 24, puis d'absorber ces gaz en transformant chimiquement les composés organiques volatils présents dans ce flux gazeux.

De façon générale, ces composés organiques volatils sont transformés en gaz non toxiques tels que SO₂ et/ou CO₂.

35 En particulier, cette matière permet de convertir l'éthylène présent dans un flux gazeux en dioxyde de carbone. Des essais déjà réalisés ont permis de mettre en évidence l'efficacité de la matière poreuse selon l'invention.

WO 00/64577

PCT/FR00/01080

14

L'efficacité du traitement des composés organiques volatils est d'autant plus grande que la matière poreuse selon l'invention présente une surface spécifique également importante et qui est notamment comprise entre 1200 et 2200
5 m²/g.

Par ailleurs, la multiplicité des porosités et des cavités à l'intérieur de la matière poreuse a pour conséquence un temps de contact relativement long entre le flux gazeux et la matière poreuse lorsque ce flux la 10 traverse. Ce temps de contact peut notamment être compris entre 0,08 et 0,12 sec.

Enfin, l'humidité relative de la matière poreuse est avantageusement inférieure à 2% sur le poids sec de la matière.

15 Cette matière présente une capacité d'absorption de l'ordre de 20 à 30% par rapport à son poids sec et convient particulièrement au traitement de l'éthylène, des dichlorures d'éthylène, des oxydes d'éthylène, des aldéhydes et des aminés. Elle permet également de 20 neutraliser les odeurs, notamment celles émanant des hydrogènes sulfurés et des sulfures organiques.

Les signes de référence insérés après les caractéristiques techniques figurant dans les revendications ont pour seul but de faciliter la 25 compréhension de ces dernières et ne sauraient en limiter la portée.

WO 00/64577

PCT/FR00/01080

15

Revendications

1. Matière pour le traitement de milieu gazeux
5 comportant des composés organiques volatils, cette matière poreuse présentant une capacité d'adsorption d'environ 20 à 30% par rapport à son poids sec et comportant environ 47 à 52% en poids d'une structure composite de silicium et de carbone, environ 12 à 20% en poids de carbone, environ 5 à 10 7% en poids d'hydroxyle et environ 1 à 2% en poids d'oxygène.

2. Matière selon la revendication 1 comportant dans un volume périphérique (21) correspondant à sensiblement un tiers du volume total de la matière, environ 75 à 85% de porosités (22) dont la dimension est comprise entre 10 et 15 50Å et, dans le volume central (23) restant, environ 80 à 90% de cavités (24) dont la dimension est comprise entre environ 200 Å et 2µm.

3. Matière selon la revendication 1 ou 2 dont la 20 surface spécifique est comprise entre 1200 et 2200 m²/g.

4. Matière selon l'une des revendications 1 à 3, comportant environ 20% en poids d'oxydes d'alumine et environ 5% en poids d'iodures.

5. Matière selon l'une des revendications 1 à 4 dont 25 l'humidité relative est inférieure à 2% sur son poids sec.

6. Procédé de traitement d'un milieu gazeux contenant des composés organiques volatils, consistant à amener un flux dudit milieu gazeux sur une matière poreuse selon l'une des revendications 1 à 5, pour provoquer l'adsorption 30 de ce flux qui pénètre dans les porosités (22) et les cavités (24) de la matière (20), puis l'absorption dudit flux au cours de laquelle se produit une réaction chimique entre les composés organiques volatils dudit flux et la matière elle-même pour transformer les composés organiques 35 volatils en gaz non toxiques, notamment CO₂ ou SO₂.

7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel le temps de contact entre le flux gazeux et la matière est compris entre 0,08 et 0,12 sec.

WO 00/64577

PCT/FR00/01080

16

8. Procédé d'obtention d'une matière poreuse selon l'une des revendications 1 à 5, consistant à :

5 - préparer un constituant de base (10) du type argileux comprenant environ 30% en poids d'argile dont la granulométrie est supérieure à 180 µm et environ 70% en poids d'argile dont la granulométrie est comprise entre 10 et 20 µm,

10 - imprégner ce constituant de base (10) avec une solution aqueuse (19) comprenant environ 10% en volume d'acide acétique, entre 5 et 10% en volume d'acide citrique et entre 15 et 20% en volume de peroxyde, le volume de la solution (19) étant sensiblement égal au volume du constituant de base (10),

15 - réaliser un pré-traitement du constituant de base (10) imprégné de ladite solution (19) en le malaxant selon une première vitesse déterminée, pour réaliser une structure poreuse,

20 - mélanger, sous une pression comprise entre 2 et 10 bars, le constituant pré-traité (11) avec un liquide (14) acidifié et à fort pouvoir oxydant, selon une deuxième vitesse inférieure à la première, pour faire pénétrer le liquide (14) dans le constituant pré-traité (11) et former un gel (15), la quantité de constituant pré-traité (11) étant comprise entre 42 et 48% du volume total mélangé, 25 tandis que la quantité de liquide (14) est comprise entre 58 et 52% du volume total mélangé,

30 - malaxer ledit gel (15) avec des produits complémentaires (16) comprenant une solution à fort pouvoir oxydo-réducteur qui représente environ 10% du volume total, un mélange de carbone et d'alumine représentant environ 12 à 15% du volume total et du sulfate de calcium représentant environ 2% du volume total,

35 - sécher le mélange obtenu par un traitement par ondes ultrasonores de la matière brassée et transférée linéairement et

- presser la matière (18) séchée sous une pression comprise entre 8 et 10 bars.

9. Procédé selon la revendication 8 mis en oeuvre de façon continue.

WO 00/64577

PCT/FR00/01080

17

10. Procédé selon la revendication 8 ou 9, consistant également à chauffer le constituant de base (10) imprégné de solution aqueuse (19), lors du pré-traitement, à une température comprise entre 200 et 250°C.

5 11. Procédé selon l'une des revendications 8 à 10, consistant à émettre des ondes ultrasonores, lors du pré-traitement, selon une puissance unitaire de 2000 watts et avec une amplitude de 15 à 30 µm.

10 12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, consistant à réaliser, lors du pré-traitement, un autre malaxage à une troisième vitesse inférieure aux première et deuxième vitesses, pour agrandir les cavités et porosités de la structure obtenue.

15 13. Procédé selon l'une des revendications 8 à 12, consistant à filtrer le liquide (12) résultant du pré-traitement du constituant de base (10) pré-imprégné.

20 14. Procédé selon l'une des revendications 8 à 13, dans lequel le liquide acidifié associé au constituant pré-traité (11) comporte environ 10% en volume d'une solution à fort pouvoir oxydant.

15. Procédé selon l'une des revendications 8 à 14, dans lequel le constituant pré-traité (11) et le liquide (14) sont mélangés en étant chauffés à une température comprise entre 90 et 120°C.

25 16. Procédé selon l'une des revendications 8 à 15, dans lequel le malaxage du gel (15) et des produits complémentaires (16) s'effectue à une température comprise entre 70 et 80°C.

30 17. Procédé selon l'une des revendications 8 à 16, dans lequel le traitement par ondes ultrasonores, pour sécher le mélange (17), est effectué sur une longueur de 20 à 30 cm, sous une puissance volumétrique de 3 à 5000 watts, une amplitude de 15 à 60 µm et une fréquence d'environ 20 Mhz.

35 18. Procédé selon l'une des revendications 8 à 17, dans lequel le séchage de la matière (18) s'effectue sous une dépression de 120 à 150 mbars et à une température comprise entre 90 et 100°C.

WO 00/64577

PCT/FR00/01080

18

19. Procédé selon l'une des revendications 8 à 18, comportant une étape finale d'extrudage de la matière (18).

20. Dispositif pour la mise en œuvre du procédé d'obtention selon l'une des revendications 8 à 19,
5 comprenant :

- un imprégnateur (1) comprenant un premier malaxeur (110) tournant à une vitesse comprise entre 1200 et 1400 tours/min pour former un premier mélange (11),

10 - un premier réacteur (2) comprenant un deuxième malaxeur (210) tournant à une vitesse comprise entre 800 et 1000 tours/min pour réaliser un brassage sous une pression comprise et 2 et 10 bars, afin d'obtenir un deuxième mélange (15) du type gel,

15 - un deuxième réacteur (3) comprenant un malaxeur (310) pour réaliser un troisième mélange (17),

20 - un dispositif (320, 321) assurant le transfert linéaire dudit troisième mélange (17) et au moins un dispositif ultrasonore (305) délivrant une puissance de 3 à 5000 watts, sur au moins une partie de la trajectoire dudit troisième mélange (17) et

- un dispositif (4) d'extrudage sous forte pression.

21. Dispositif selon la revendication 20, dans lequel l'imprégnateur (1) comprend un dispositif de chauffage (101) à une température comprise entre 200 et 250°C, ainsi 25 qu'un dispositif (104) d'émission d'ondes ultrasonores.

22. Dispositif selon la revendication 20 ou 21, dans lequel est associé à l'imprégnateur (1), un dispositif de filtration (129) du liquide évacué de l'imprégnateur.

23. Dispositif selon l'une des revendications 20 à 30 22, dans lequel l'imprégnateur (1) comporte un autre malaxeur (121) tournant à une vitesse comprise entre 500 et 800 tours/min.

24. Dispositif selon l'une des revendications 20 à 35 23, dans lequel le premier réacteur (2) comprend avantageusement un dispositif de chauffage (201) à une température comprise entre 90 et 120°C.

25. Dispositif selon l'une des revendications 20 à 24, dans lequel le deuxième réacteur (3) comprend

WO 00/64577

PCT/FR00/01080

19

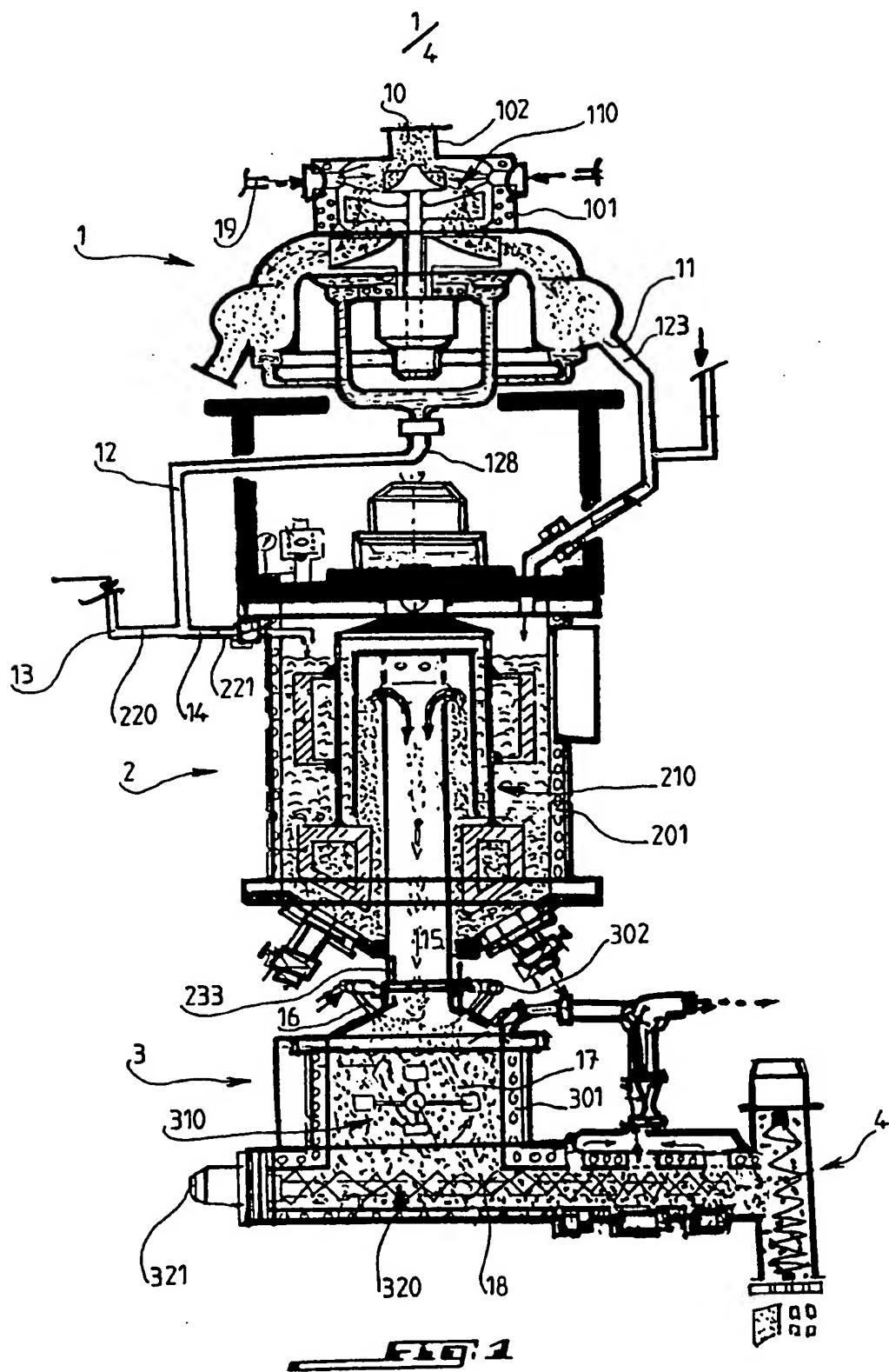
avantageusement un dispositif de chauffage (301) à une température comprise entre 70 et 80°C.

26. Dispositif selon l'une des revendications 20 à 25, dans lequel le dispositif de transfert linéaire du 5 deuxième réacteur (3) est avantageusement constitué de bivis (320) dont la vitesse de rotation est comprise entre 5 et 150 tours/min.

27. Dispositif selon l'une des revendications 20 à 26, dans lequel le dispositif d'extrudage (4) comprend une 10 vis (401) à pas variable soumettant la matière (18) issue du deuxième réacteur (3) à une pression comprise entre 8 et 10bars.

WO 00/64577

PCT/FR00/01080

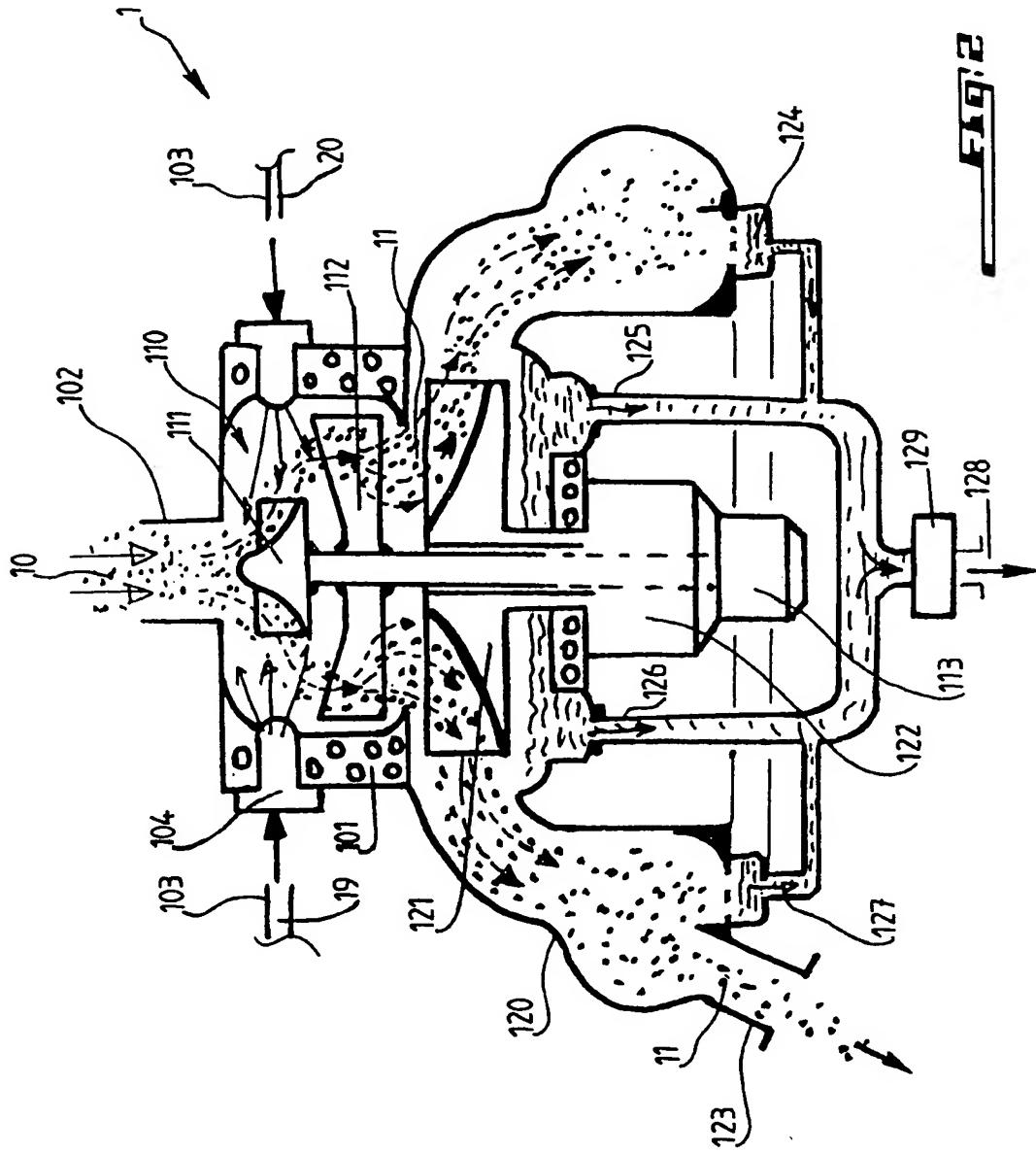


WO 00/64577

PCT/FR00/01080

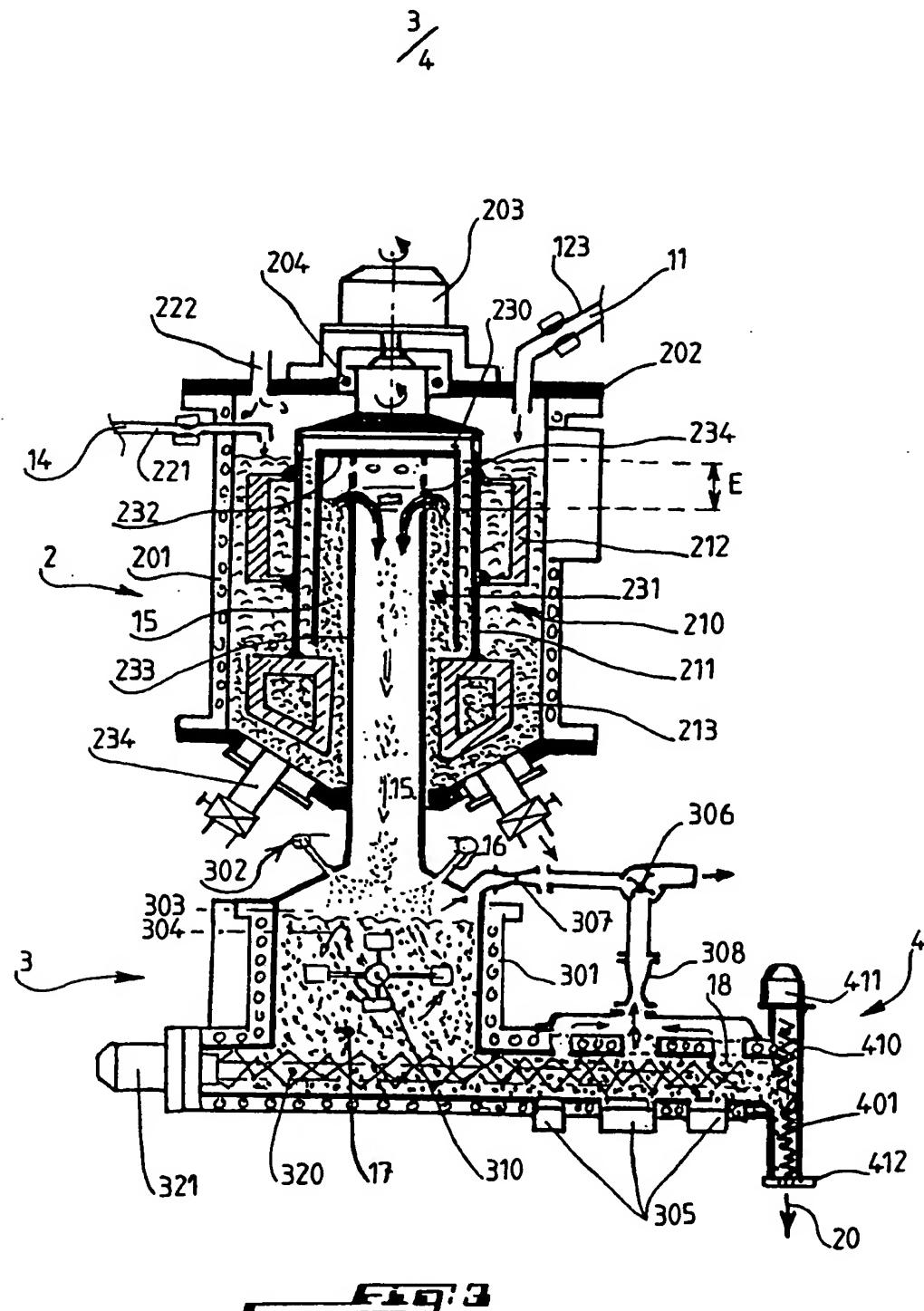
2/4

FIG. 2



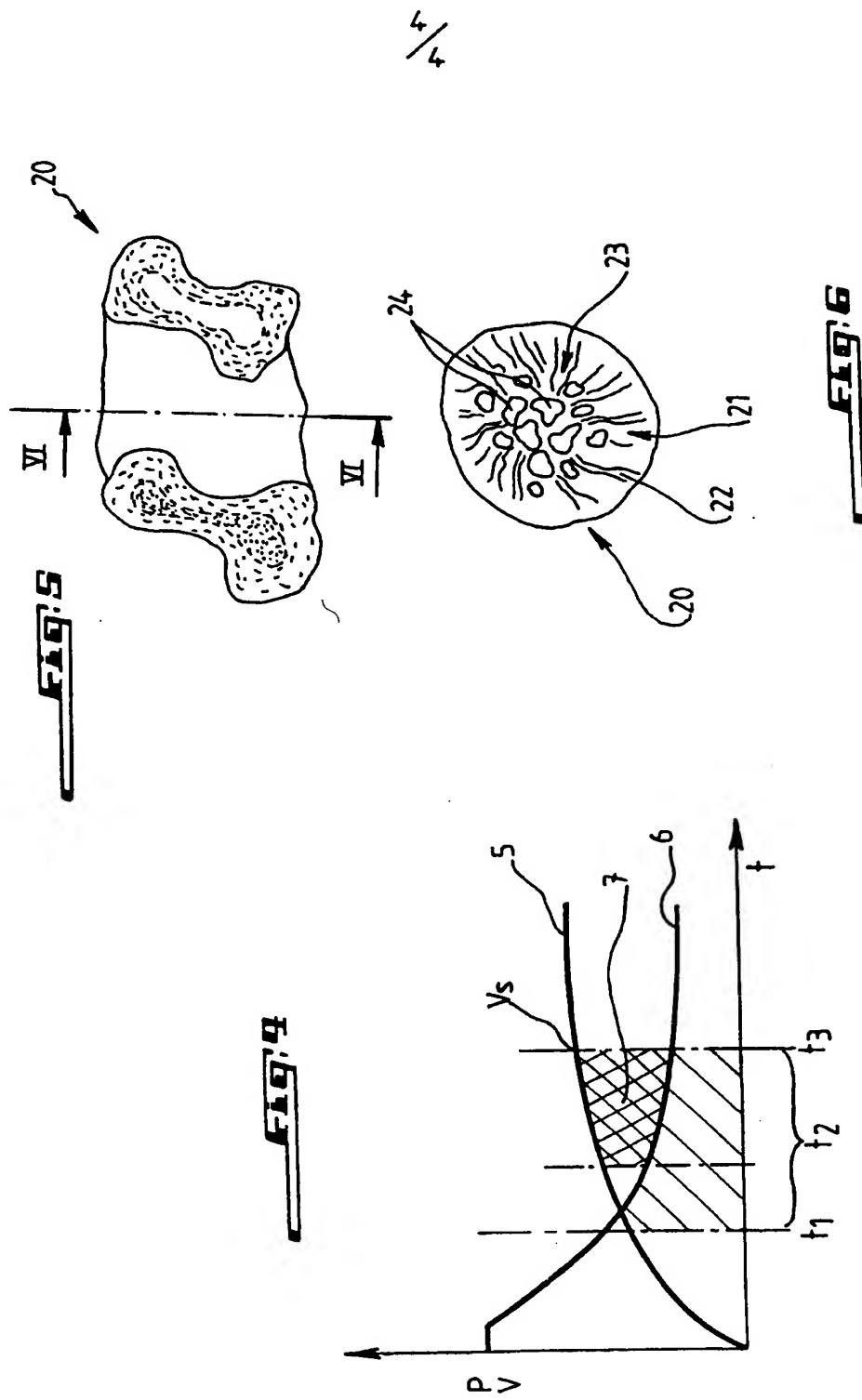
WO 00/64577

PCT/FR00/01080



WO 00/64577

PCT/FR00/01080



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No
PCT/FR 00/01080

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01J20/02 B01J20/12 B01D53/72 B01J20/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 758 551 A (HENRI DREAN) 24 July 1998 (1998-07-24) ----	
A	FR 2 767 645 A (HENRI DREAN) 5 March 1999 (1999-03-05) ----	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199014 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D13, AN 1990-102517 XP002128196 & JP 02 052040 A (SUMITOMO HEAVY IND LTD), 21 February 1990 (1990-02-21) abstract ----	
A	EP 0 608 539 A (CORNING INCORPORATED) 3 August 1994 (1994-08-03) ----	-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 August 2000

Date of mailing of the international search report

06/09/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epnl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hilgenga, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l	ional Application No
PCT/FR 00/01080	

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98 39093 A (BLANCO ALVAREZ) 11 September 1998 (1998-09-11) -----	
A	US 3 960 771 A (H. TANAKA) 1 June 1976 (1976-06-01) -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No
PCT/FR 00/01080

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)			Publication date
FR 2758551	A	24-07-1998	NONE			
FR 2767645	A	05-03-1999	AU 9080798 A		22-03-1999	
			WO 9911140 A		11-03-1999	
JP 2052040	A	21-02-1990	NONE			
EP 608539	A	03-08-1994	US 5451444 A		19-09-1995	
			DE 69320451 D		24-09-1998	
			DE 69320451 T		24-12-1998	
			ES 2118879 T		01-10-1998	
			JP 6315630 A		15-11-1994	
			US 5597617 A		28-01-1997	
WO 9839093	A	11-09-1998	EP 0978313 A		09-02-2000	
US 3960771	A	01-06-1976	JP 942935 C		15-03-1979	
			JP 49130380 A		13-12-1974	
			JP 53022553 B		10-07-1978	
			GB 1472897 A		11-05-1977	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den : Internationale No
PCT/FR 00/01080

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 B01J20/02 B01J20/12 B01D53/72 B01J20/30

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 B01J B01D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 758 551 A (HENRI DREAN) 24 juillet 1998 (1998-07-24) ---	
A	FR 2 767 645 A (HENRI DREAN) 5 mars 1999 (1999-03-05) ---	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199014 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D13, AN 1990-102517 XP002128196 & JP 02 052040 A (SUMITOMO HEAVY IND LTD), 21 février 1990 (1990-02-21) abrégé ---	
A	EP 0 608 539 A (CORNING INCORPORATED) 3 août 1994 (1994-08-03) ---	-/-

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cié pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

30 août 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06/09/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Hilgenga, K

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De: Je Internationale No:
PCT/FR 00/01080

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 98 39093 A (BLANCO ALVAREZ) 11 septembre 1998 (1998-09-11) ----	
A	US 3 960 771 A (H. TANAKA) 1 juin 1976 (1976-06-01) -----	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De. Je Internationale No
PCT/FR 00/01080

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
FR 2758551	A	24-07-1998			AUCUN
FR 2767645	A	05-03-1999	AU	9080798 A	22-03-1999
			WO	9911140 A	11-03-1999
JP 2052040	A	21-02-1990			AUCUN
EP 608539	A	03-08-1994	US	5451444 A	19-09-1995
			DE	69320451 D	24-09-1998
			DE	69320451 T	24-12-1998
			ES	2118879 T	01-10-1998
			JP	6315630 A	15-11-1994
			US	5597617 A	28-01-1997
WO 9839093	A	11-09-1998	EP	0978313 A	09-02-2000
US 3960771	A	01-06-1976	JP	942935 C	15-03-1979
			JP	49130380 A	13-12-1974
			JP	53022553 B	10-07-1978
			GB	1472897 A	11-05-1977

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.